

УДК 504.064.36:574

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА В БУРОЙ ВОДОРОСЛИ *SACCHARINA LATISSIMA* БАРЕНЦЕВА МОРЯ

© 2021 г. Л. О. Метелькова¹, З. А. Жаковская¹, Г. И. Кухарева¹,
Г. М. Воскобойников^{2,*}, академик РАН Г. Г. Матишов²

Поступило 03.10.2020 г.
После доработки 21.10.2020 г.
Принято к публикации 23.10.2020 г.

Проведена оценка степени загрязнения оловоорганическими соединениями — монобутилоловом, дибутилоловом, трибутилоловом, тетрабутилоловом, трифенилоловом и трициклогексилоловом *Saccharina latissima*, доминирующей среди водорослей-макрофитов, из сублиторали Кольского залива и Восточного Мурмана Баренцева моря. Полученные результаты показали умеренное загрязнение исследованных образцов оловоорганическими соединениями. Суммарное содержание шести соединений олова находилось в диапазоне 17–74 нг/г (сухого веса) в пробах водорослей. Анализ индексов деградации бутил-производных олова указал на активно протекающие процессы трансформации трибутилолова и тетрабутилолова в водорослях.

Ключевые слова: Баренцево море, *Saccharina latissima*, оловоорганические соединения

DOI: 10.31857/S2686738921020207

ВВЕДЕНИЕ

Оловоорганические соединения (ООС) являются востребованными в современной промышленности продуктами и находят широкое применение во всем мире в качестве стабилизаторов поливинилхлорида, в производстве полиуретанов, силикона, красок и пестицидов [1–3]. Особое распространение получили соединения трибутилолова (ТБО) как биоцидные компоненты противообрастательных (antifouling) красок в судостроении [4]. Использование таких красок приводит к поступлению значительного количества биоцидов в гидробионты. Воздействуя на живые морские организмы, ООС разрушают, в основном, эндокринную и иммунную системы. Все известные ООС обладают как острой, так и хронической токсичностью, однако наибольший вред гидробионтам оказывают соединения трибутило-

лова (ТБО) и трифенилолова (ТФО) [5–7]. В литературе отсутствуют сведения о степени загрязнения ООС водорослей-макрофитов, являющихся средообразующими организмами литорали и сублиторали большинства морей. Цель настоящей работы состояла в определении присутствия и оценке степени загрязнения ООС *Saccharina latissima*, вида водорослей, доминирующих в сублиторали северных морей. Полученные данные будут способствовать пониманию механизмов накопления, преобразования ООС в тканях сахарины. Необходимо отметить, что помимо академического данные сведения имеют и чисто практический интерес: заросли *S. latissima* являются местом обитания и размножения многих гидробионтов, исследуемый вид широко используется в пищевой, медицинской промышленности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы бурой водоросли *Saccharina latissima* (Phaeophyceae) отбирались осенью 2019 г. на побережье Кольского залива и Восточного Мурмана (Баренцево море) с глубины 9 м (табл. 1), высушивались при комнатной температуре, гомогенизировались и направлялись на анализ. Аналитическая процедура определения массовой доли ООС в водорослях была разработана на основе методики ISO количественного определения производных (дериватов) ООС в воде методом ГХ/МС [8]. В качестве внутреннего стандарта и

¹ Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Санкт-Петербургский Федеральный исследовательский центр Российской академии наук» (НИЦЭБ РАН — СПб ФИЦ РАН), Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН Мурманский морской биологический институт РАН (ММБИ РАН), Мурманск, Россия

*e-mail: grvosk@mail.ru

Таблица 1. Станции отбора проб водорослей *Saccharina latissima* и концентрации ООС в исследованных образцах

№ Ст	Место отбора проб	Содержание ООС, нг/г сухого веса <i>S. latissimi</i>						Общее содержание
		МБО	ДБО	ТБО	ТТБО	ТФО	ТЦО	
	Баренцево море, глубина 9 м							
1.	Кольский залив, губа Ретинская 69°11'20" с.ш. 36°36'87" в.д.	7.8	2.0	1.4	13.0	6.6	15.0	45.8
2.	Кольский залив, губа Грязная 69°04'07" с. ш. 33°17'36" в. д.	6.0	1.2	1.8	8.4	<0.1	<0.1	17.4
3.	Восточный Мурман, губа Зеленецкая 69°07'09" с.ш., 36°05'35" в.д.	19.0	3.6	1.0	11	<0.1	<0.1	34.6
4.	Восточный Мурман, губа Ярнышная 69°6'27.2" с.ш. 36°3'29.1" в.д.	43.0	14.0	7.8	8.8	<0.1	<0.1	73.6
5.	Восточный Мурман, губа Порчниха 69°4'30" с.ш. 36°16'44" в.д.	12.0	2.8	4.8	10.0	<0.1	<0.1	29.6

МБО – монобутилолово; ДБО – дибутилолово; ТБО – трибутилолово; ТТБО – тетрабутилолово; ТФО – трифенилолово; ТЦО – трициклогексиллолово; ООС – оловоорганические соединения.

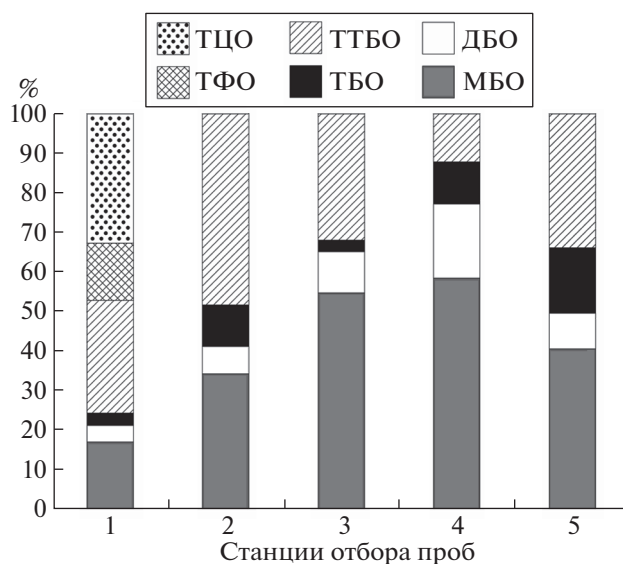
дериватирующего агента использовались трипропилолово и тетраэтилборат натрия соответственно. ГХ/МС анализ экстрактов в целевом режиме SIM (Selection Ion Monitoring) проводился на хроматомасс-спектрометре единичного разрешения QP 2010 (*Shimadzu*). При анализе использовали капиллярную колонку средней полярности TR-5MS (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Идентификацию аналитов проводили по двум характеристическим ионам с учетом точных времен удерживания. Расчет массовой доли для каждого соединения производился методом внутреннего стандарта с использованием коэффициентов пересчета на катион органического олова, указанных в методике ISO [8]. Предел количественного измерения при указанных ГХ/МС парамет-

рах и расчете на сухой вес составил 0.1 нг/г. Контроль растворителей и сорбента осуществлялся с теми же условиями концентрирования и хроматографии, что и для исследуемых образцов. Определяли шесть видов ООС – трициклогексиллолово (ТЦО), ТФО, тетрабутилолово (ТТБО), ТБО и его метаболиты – монобутилолово (МБО) и дибутилолово (ДБО).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализов продемонстрировали присутствие в пробах *S. latissima* всех видов изучаемых ООС (табл. 1).

Очевидно, что в тканях водорослей происходит накопление и, возможно, трансформация

**Рис. 1.** Процентное соотношение ООС в образцах водорослей *S. latissima*.

ООС, сорбированных из воды. Источником алкилированных производных олова (ТТБО, ТБО, ДБО и МБО) является, преимущественно, водный транспорт. Среднее суммарное содержание четырех алкилированных ООС в образцах водорослей сублиторали Кольского залива (станции 1, 2) и Восточного Мурмана (станции 3–5) составило соответственно 21 и 46 нг/г. Во всех образцах доминировали МБО и ТТБО. Их вклад в общее содержание ООС составил в среднем 79%. Исключение составляет образец, отобранный в губе Ретинской (станция 1, Кольский залив), в котором помимо алкилированных соединений олова обнаружены ТФО и ТЦО. Этот факт свидетельствует о локальном загрязнении губы Ретинской пестицидами, содержащими соединения ТФО и ТЦО. На рис. 1 показано относительное содержание каждого ООС в образцах водорослей. Среди бутил-производных олова МБО является наиболее стабильным [2] и должно естественным образом накапливаться в донных осадках и водорослях при невысокой транспортной нагрузке на акваторию. Его доминирование говорит об активно проходящих процессах деструкции начальных соединений – ТБО и ТТБО, поступивших в водную среду. Преобладание в образцах водорослей ТТБО указывает на широкую распространенность этого соединения в качестве загрязнителя водной среды изучаемого региона, в частности Баренцева моря.

Полученные данные о концентрациях индивидуальных соединений (МБО, ДБО, ТБО, ТТБО, ТФО и ТЦО), а также сумма ООС в исследованных образцах (табл. 1) демонстрируют присутствие детектируемых количеств ООС в водорослях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали присутствие ООС во всех образцах водорослей-макрофитов. При этом наблюдаемые концентрации оказались невысокими. Зарегистрированное присутствие в каждом изученном образце ТТБО указывает на широкую распространенность этого загрязнителя в экосистеме Баренцева моря.

Анализ профилей бутил-производных олова выявил высокое долевое содержание МБО в тканях *Saccharina latissima*. Доминирование указанного метаболита свидетельствует об активно проходящих в водорослях процессах деструкции начальных соединений – ТБО и ТТБО, поступивших в водную среду. Полученные данные указывают также на дополнительное загрязнение губы Ретинской пестицидами, содержащими соединения ТФО и ТЦО.

Несмотря на умеренные выявленные концентрации ООС, эти соединения должны в дальней-

шем контролироваться в воде, биоте, а также донных отложениях из-за потенциального риска для гидробионтов и экосистемы Баренцева моря в целом, учитывая возрастающий антропогенный прессинг на Мурманское побережье Баренцева моря: строительство на побережье комплексов по перегрузке, переработке углеводородного сырья.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в сборе материала сотруднику ММБИ РАН М. Макарову и сотруднику ПГИ РАН А. Роскуляку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Майстренко В.Н., Клюев Н.А.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ, 2004, 323 с.
2. *De Carvalho Oliveira R., Santelli R.E.* Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review. // *Talanta*. 2010. V. 82. P. 9–24. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.046>
3. *Ghazi D., Rasheed Z., Yousif E.* Review of organotin compounds: chemistry and applications. // *International journal of research in engineering and innovation*. 2018. V. 2(4). P. 340–348. <https://doi.org/10.32474/AOICS.2018.03.000161>
4. *Richter J., Fettig I., Philipp R., Jakubowski N.* Tributyltin—critical pollutant in whole water samples—development of traceable measurement methods for monitoring under the European Water Framework Directive (WFD) 2000/60/EC. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. V. 22. P. 9589–9594. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4614-4>
5. Environmental health criteria for tributyltin compounds/ International Programme on Chemical Safety // World Health Organization. Geneva. 1990.
6. *De Castro T.F., Junior A.S.V., Padilha F.F., Droppa-Almeida D., Saalfeld G.Q., Pires D.M., Pereira J.R., Corcini C.D., Colares E.P.* Effects of exposure to triphenyltin (TPT) contaminant on sperm activity in adulthood of *Calomys laucha* exposed through breastfeeding. // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. V. 26. P. 8280–8288. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04365-1>
7. *Su G., Zhang X., Raine J.C., Xing L., Higley E., Hecker M., Giesy J.P., Yu H.* Mechanisms of toxicity of triphenyltin chloride (TPTC) determined by a live cell reporter array // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. V. 20. P. 803–811. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1280-7>
8. International Organization for Standardization. Water quality – Determination of selected organotin compounds – Gas chromatographic method. ISO 17353:2004 (E).

ORGANOTIN COMPOUNDS (OTs) IN *SACCHARINA LATISSIMA* (Phaeophyceae) FROM THE BARENTS SEA

L. O. Metelkova^a, Z. A. Zhakovskaya^a, G. I. Kukhareva^a,
G. M. Voskoboynikov^{b,#}, and Academician of the RAS G. G. Matishov^b

^a *Scientific Research Centre for Ecological Safety of the Russian Academy of Sciences (SRCES RAS),
Saint-Petersburg, Russian Federation*

^b *Murmansk Marine Biological Institute, RAS (MMBI RAS), Murmansk, Russian Federation*

[#]*e-mail: grvosk@mail.ru*

An assessment of the degree of contamination with organotin compounds – monobutyltin, dibutyltin, tributyltin, tetrabutyltin, triphenyltin and tricyclohexyltin of *Saccharina latissima*, which dominates among macrophyte algae in the sublittoral of the Kola Bay and the Eastern Murman of the Barents Sea, was carried out. The obtained results showed moderate contamination of the studied samples with organotin compounds. The total content of six tin compounds was in the range 17–74 ng / g (dry weight) in the algae samples. An analysis of the degradation indices of butyl tin derivatives indicated the actively occurring transformation processes of tributyltin and tetrabutyltin in algae.

Keywords: Barents Sea, *Saccharina latissima*, organotins